©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Derivate des Dipyridyls.

Von **Zd. H. Skraup** und **G. Vortmann.**

2. Mittheilung.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie VII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1883.)

Vor einem Jahre haben wir mitgetheilt,[1] dass *m*-Phenylendiamin mit *m*-Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, eine Base der Formel $C_{12}H_8N_2$ liefert, die wir Phenanthrolin nannten, um eine Ähnlichkeit derselben mit dem Phenanthren anzudeuten, wie sie sich im Verlauf der Untersuchung herausstellte. Das Phenanthrolin geht nämlich mit Kaliumpermanganat oxydirt in eine zweibasische gut krystallisirte Säure über, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2O_4$ besitzt, für sich erhitzt 1 Mol. CO_2 verliert und in eine einbasische Säure $C_{11}H_8N_2O_2$, als Kalksalz erhitzt aber 2 Mol. CO_2 abgibt und in eine ölige Base $C_{10}H_8N_2$ übergeht, welche wir Dipyridyl nannten und deren Namen wir bei Benennung beider Säuren zu Grunde legten.

Die angeführten Reactionen stehen dem Übergang von Phenanthren in Diphensäure und endlich in Diphenyl also vollständig zur Seite.

Sie schienen uns bemerkenswerth genug, um ähnliche Versuche mit einem zweiten Phenylendiamin auszuführen und haben wir als solches das leichter beschaffbare *p*-Derivat gewählt, statt dem Dinitrobenzol Nitrobenzol verwendet, und gelang es so unschwer eine dem Phenanthrolin isomere Base zu erhalten.

Wir wollen, um Undeutlichkeiten zu begegnen, schon an dieser Stelle erwähnen, dass wir das neue Alkaloïd mit dem Namen Pseudophenanthrolin bezeichnen werden, um die Isomerie

---

[1] Monatshefte III, 570.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

mit dem Phenanthrolin aus *m*-Phenylendiamin anzudeuten. Die vielleicht näher liegende Bezeichnung „Paraphenanthrolin" haben Beziehungen zu Pyridinderivaten von im Verlaufe der Arbeit erkannter Stellung ausgeschlossen.

Pseudophenanthrolin.

Käufliches *p*-Nitranilin wurde durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Diamidobenzol verwandelt. Die Überführung ist vollständig, wenn auf 2 Mol. Nitranilin 3 Sn verbraucht sind; durch Eindampfen der Reductionsflüssigkeit erhält man das Zinnchloriddoppelsalz des Phenylendiamin's in fast ungefärbten Krystallen und fast theoretischer Ausbeute, das direct zur Synthese dient.

Zur Darstellung der neuen Base kamen jedesmal 110 Grm. Zinndoppelsalz, 31 Grm. Nitrobenzol, 100 Grm. Glycerin und 100 Grm. englische Schwefelsäure in Anwendung, die in einem Kolben vor dem Rückflusskühler auf dem Sandbad durch 5—6 Stunden bis zum gelinden Sieden erhitzt wurden. Die Reaction ist nach 4 Stunden schon grösstentheils vollendet, dann aber immer ein Theil des Diamins noch unverändert, der die Reindarstellung sehr erschwert, und selbst nach sechsstündigem Kochen nicht vollständig verschwindet. Nach vierstündigem Erhitzen bleiben rund 9, nach sechsstündigem Kochen gegen 2 Grm. Nitrobenzol unverändert nachweisbar, die durch Wasserdampf abgetrieben werden.

Die verdünnte, von Nitrobenzol freie Reactionsflüssigkeit verarbeiteten wir ähnlich, wie es für das Phenanthrolin beschrieben worden ist, dadurch nämlich, dass mit Ätzkali übersättigt und mit alkoholhaltigem Äther oft ausgeschüttelt, dem Äther das Gelöste durch Salzsäure entzogen und die saure Lösung auf dem Wasserbad eingedampft wurde.

Die nach starker Concentration entstandene Krystallisation ist das Chlorhydrat des Pseudophenanthrolins vermischt mit dem salzsauren Salz des Phenylendiamins; durch Absaugen, Waschen mit Alkohol wird die braune Mutterlauge entfernt, die eingedampft und mit Alkohol angerührt noch ein bis zwei Anschüsse liefert, die nur mehr wenig Phenylendiaminsalz enthalten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Gemisch der Chlorhydrate kann durch oxydirende Agentien, wie Chromsäure, die das Phenylendiamin zerstören sollten, auf reines Product direct nicht verarbeitet werden, sondern erst dann, wenn die Hauptmenge des Phenylendiamins abgeschieden ist. Dies ist unschwer durch concentrirte Salzsäure zu erreichen, die aus der concentrirt-wässerigen Lösung des Salzgemisches nur das Phenylendiamin niederschlägt. Das Filtrat nach dem Einengen nochmals mit concentrirter Salzsäure behandelt, scheidet noch einen kleinen Rest des Amins ab, und wird nun durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure befreit, in verdünnter wässeriger Lösung kalt mit der annähernd berechneten Menge von Kaliumbichromat versetzt. Es fallen gelbe bis bräunlichgelbe Blätter des Chromats aus, das nach dem Waschen mit Wasser und Erwärmen mit Ammoniak die freie Base, das Pseudophenanthrolin als bald erstarrendes gelbliches Öl liefert.

Geschieht die Fällung des Chromats kochend, fällt es braun und zersetzt aus, selbst wenn man es fractionell niederschlägt, und liefert sehr dunkel gefärbte Base. Kleinere Mengen vom Gemisch der beiden Chlorhydrate können durch Zufügung von Ammoniak verarbeitet werden — das Pseudophenanthrolin fällt aus, während Diamidobenzol gelöst bleibt — vorausgesetzt, dass rasch und bei möglichstem Luftabschluss gearbeitet wird, indem sonst mit der ausgeschiedenen Base dunkle harzige Substanzen niederfallen, die wieder erst durch Überführung ins Chromat etc. umständlich abgeschieden werden können.

Die in der einen oder anderen Art durch Ammoniak abgeschiedenen Krystalle enthalten Krystallisationswasser, das schon an freier Luft, rascher noch bei 100° entweicht, wobei aber auch ein Theil der Trockensubstanz durch Sublimation entweicht.

Die wasserfreie Substanz destillirt über freier Flamme erhitzt erst über der Thermometergrenze und unzersetzt, wenn sie ganz rein ist. Da sie bei höherer Temperatur ziemlich luftempfindlich ist, empfiehlt es sich das Öl in Kolben aufzufangen, und die Gefässe vor der Destillation mit CO_2 zu fällen.

Wir haben auch bei dieser Synthese ein dem Amin nicht correspondirtes Nitroderivat, und zwar Nitrobenzol angewendet. [1]

---

[1] Siehe u. a. Skraup u. Cobenzl, diese Monatshefte IV, S.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Während nun bei Darstellung des β-Naphtochinolins vermittelst β-Naphthylamin und Nitrobenzol nicht die Spur Chinolin gebildet wird, war dasselbe, wenn auch in kleiner Menge, in unserem Falle nachweisbar. Bei einer Operation haben wir in die alkalisch gemachte Flüssigkeit Wasserdampf eingeblasen, und ein nicht erstarrendes Öl von ausgesprochenem Chinolingeruch erhalten, das mit Äther gesammelt, getrocknet und nach Entfernung des Äthers über freiem Feuer destillirt, jedoch zwischen 220—260° uncorr. destillirte, ohne dass der Thermometerfaden irgendwo länger stehen blieb. Die geringe Menge (etwa 4 Grm.) machte ein Ausfractioniren unmöglich. Aus der Fraction 220—230° wurde ein Platinsalz bereitet, das der Chinolinverbindung ganz ähnlich aussah, aber weniger Platin enthält, als sich für diese berechnet.

0·2602 Grm. verloren bei 100° 0·0148 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0674 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_9H_7N)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
H_2O..	5·1	5·6
Pt.	27·7	25·9

Trotzdem glauben wir behaupten zu können, dass Chinolin vorlag, das aber mit einem hochsiedenden Körper von grösserem Moleculargewicht verunreinigt ist, und daher der Nitrokörper bei der Chinolinsynthese ziemlich oft in kleinen Mengen in ein Chinolinderivat übergeht.

Das reine Pseudophenanthrolin wird bei der Destillation als farbloses Öl erhalten, das rasch zur schneeweissen krystallinischen Masse erstarrt, die leicht zerreiblich und aus kleinen Prismen zusammengesetzt ist und am Licht nach und nach schwach gelb oder röthlich gefärbt wird. Durch Sublimation erhält man es in weissen Nädelchen, die meist parallel zu blättrigen Aggregaten verwachsen sind. In der Kälte riecht es schwach und nicht unangenehm, beim Erhitzen verbreitet es weisse, zum Husten zeizende Dämpfe und verbrennt endlich unter Hinterlassung von viel feinvertheilter Kohle.

Mit Wasser übergossen, backt es zusammen und geht in ein Hydrat über, das beim Erhitzen sich ziemlich leicht löst, nach

©Akademie d

dem Erkalten in besonders dann gut ausgebildeten langen, dicken Nadeln anschiesst, wenn man etwas Alkohol zugefügt hat.

Alkohol löst schon in der Kälte leicht, noch besser in der Wärme, Äther schwierig, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Kälte schwierig, leicht beim Erhitzen, Chloroform schon in der Kälte sehr leicht. Auch verdünnte Säuren lösen mit Leichtigkeit, Fluorescenz beobachtet man bei keiner, auch nicht in der Lösung von verdünnter Schwefelsäure.

Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch, sie färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rothgelb, scheidet mit Kupferacetat versetzt, grünliche Flocken ab, die beim Kochen krystallinisch werden, auf Zusatz von Silbernitrat eine Gallerte, die in der Hitze in schimmernde Nädelchen übergeht, Eisenvitriol verändert sie dagegen nicht, erst nach einigem Stehen bildet sich eine gelblichgrüne Trübung.

Das Pseudophenanthrolin und sein Hydrat haben denselben Schmelzpunkt, der sehr glatt bei 173° liegt, während das wasserfreie Phenanthrolin bei 78—78·5° sein Hydrat bei 65·5° schmilzt.

0·2647 wasserfreie Substanz gaben 0·7775 Grm. CO_2 und 0·1060 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2$	Gefunden
C	80·00	80·26
H	4·44	4·45

Die Bestimmung des Krystallwassers im aus Wasser oder verdünnten Alkohol krystallisirtem Hydrate gab keine übereinstimmenden Resultate, hauptsächlich darum, da die Krystalle schon verwittern, wie sie von der Mutterlauge getrennt sind. Wir erhielten 24·2, 25·02, und beim raschesten Abpressen 29·43 % Trockenverlust, während die Formel $C_{12}H_8N_2 + 4H_2O$, 28·57, ein Hydrat $C_{12}H_8N_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, 25·92% erfordert. Wahrscheinlich ist die erstangeführte Formel die richtige.

Das Pseudophenanthrolin verbindet sich mit Säuren, dann mit Jodmethyl zu gut krystallisirenden Körpern, von denen einige näher untersucht worden sind.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Chlorhydrate.

Löst man 1 Mol. Base in 1 Mol. Salzsäure und dampft zur Krystallisation, so entstehen weisse Blättchen, die in der Kälte sehr leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist, in absolutem Alkohol in der Hitze ziemlich leicht löslich sind und beim Erkalten als Nädelchen fast vollständig wieder ausfallen.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist $C_{12}H_8N_2$, $HCl + 2H_2O$, es ist also das basische Chlorhydrat.

0·2321 Grm. verloren bei 100° 0·0339 Grm. H_2O.

0·2382 Grm. gaben mit $AgNO_3$ unter Zusatz von NO_3H gefällt 0·1330 Grm. Ag Cl und 0·0013 Grm. Ag.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	...14·25	14·60
HCl	.14·45	14·39.

Ein zweites, u. zw. das neutrale Chlorhydrat $C_{12}H_8N_2$, 2HCl krystallisirt aus der Lösung in überschüssiger Salzsäure bei langsamer Bildung in grossen dicken, durchsichtigen Prismen, bei rascher in kleinen dicken Nadeln; es ist in Wasser sehr leicht, in concentrirter Salzsäure ziemlich leicht löslich und krystallwasserfrei.

0·1205 Grm. über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·1357 Grm. AgCl und 0·0008 Grm. Ag.

	Berechnet	Gefunden
HCl....	28·85	28·86

Herr Dr. Březina hatte die Güte, die krystallographische Messung dieser, sowie einiger weiter unten beschriebener Verbindungen vorzunehmen, wofür wir ihm bestens danken.

Er theilt über das neutrale Chlorhydrat des Pseudophenanthrolins mit:

Monoklin.

$a:b:c = 1·2369:1:0·8913$; $\eta = 102°53'$.

a (100) e ($\bar{1}01$) d ($\bar{2}01$) m (111) q ($\bar{1}11$) r ($\bar{3}12$).

Winkel		Rechnung	Messung
$\bar{a}d$	($\bar{1}00$) ($\bar{2}01$)	38°40	38°41
am	(100) (110)	59 8	59 9
$\bar{m}'d$	($\bar{1}10$) ($\bar{2}01$)	66 24	66 23
$\bar{m}'q$	($\bar{1}10$) ($\bar{1}11$)	37 36	37 40

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene, Bisectrix senkrecht zu *d*, Schema (100) $b\underline{a} = 141°20'$; $\rho < v$.

Chromat $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7 + 2^1/_2H_2O$. Die Darstellung dieser schönen Verbindung ist schon früher besprochen worden. Sie bildet feine Nadeln oder auch Prismen, die zu schmalen Blättern gereiht sind, hat schön orangegelbe Farbe, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich, zersetzt sich beim Kochen der wässerigen Lösung nicht und enthält Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht.

1) 0·3600 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0·0260 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0897 Grm. Cr_2O_3.

2) 0·3594 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0952 Grm. Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$		Gefunden	
		1.	2.
Cr_2O_3	26·39	26·85	26·49
$2^1/_2H_2O$	7·77	7·78	—

Platindoppelverbindung $C_{12}H_8N_2, H_2Cl_6Pt + 2^1/_2H_2O$. Auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen, verdünnt salzsauren Lösung der Base fällt augenblicklich ein matt orangegelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser nicht, in kochender Salzsäure sehr schwer löslich ist.

0·3090 Grm. bis 120° getrocknet, verloren 0·0212 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0957 Grm. Pt.

Berechnet		Gefunden
Pt	30·71	30·98
H_2O	7·09	6·86

Jodmethylverbindungen. Seinerzeit haben wir mitgetheilt, dass das Phenanthrolin aus *m*-Phenylendiamin sehr leicht und vollständig 2 Mol. Jodmethyl addirt. Das Pseudophenanthrolin aus *p*-Phenylendiamin verhält sich insoferne anders, als es denselben Bedingungen ausgesetzt, ein Gemenge zweier Verbindungen gibt, von denen die eine 2, die andere 1 Mol. CH_3J enthält.

1 Theil Base, 5 Theile Jodmethyl und 10 Theile Methylalkohol 3 Stunden auf 100—110° erhitzt, hatten nach dem

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Erkalten ein Gemenge von viel grossen rothbraunen und von wenig kleinen hellorangegelben Krystallen abgeschieden, das durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser leicht zu trennen ist, da in diesem Lösungsmittel die hellen Krystalle weit leichter löslich sind als die dunklen. Bei jedesmaligem Umkrystallisiren färbte sich die heisse Lösung dunkelbraunroth und schied gleichgefärbte Krystalle ab, während die Mutterlauge nur einen schwachen, röthlichen Stich besass, beim Eindunsten aber wieder dunkle Krystalle ansetzte.

Die öfters umkrystallisirte Verbindung erhält man entweder in dicken Tafeln, oder in mit der Basis auf einander gestellten Doppelpyramiden, die in dünner Schicht braungelb, in dicker granatroth gefärbt sind. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich, ähnlich in verdünntem Weingeist, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Äther. Die verdünnt alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Ätzkali dunkelkirschroth gefärbt, beim Erwärmen trübt sie sich unter Abscheidung eines dunklen, geruchlosen Öls.

Die dunklen Krystalle sind eine krystallwasserhältige Dijodmethylverbindung des Pseudophenanthrolins, welche das Krystallwasser zum grössten Theile schon bei 100°, vollständig aber erst bei 110° verliert.

1. 0·2485 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0·0083 Grm. H_2O.

2. 0·2392 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·2301 Grm. AgJ und 0·0015 Grm. Ag.

3. 0·2840 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·2752 Grm. AgJ und 0·0014 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2(CH_3J)_2 + H_2O$		Gefunden		
		1.	2.	3.
H_2O.....	3·75	3·34	—	—
J .....52·91		—	52·72	52·95

Herr Dr. Brezina fand bei Untersuchung des Dijodmethylproductes:

Prismatisch.

$$a:b:c = 0·8559:1:1·7572.$$

a (100) c (001) d(012) p (111) q (112).

©Akademie d logiezentrum.at

Winkel		Rechnung	Messung
cd	(001) (012)	41°18	41°24
cq	(001) (112)	53 30	53 36
cp	(001) (111)	69 42	69 41
aq	(100) (112)	52 21	52 18

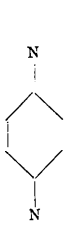
Die neben der Dijodmethylverbindung entstandenen orangegelben Nadeln sind zweifellos die Monojodmethylverbindung, die man ohne Nebenproducte erhalten kann, wenn die Base in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Methyljodid versetzt einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird. Sie stellt dann citronengelbe Nadeln dar, die, was Löslichkeit betrifft, mit der vorbeschriebenen dunkel krystallisirenden Verbindung vollständig übereinstimmt. Die wässerige Lösung ist fast ungefärbt, die verdünnt weingeistige gelb und scheidet auf Zusatz von Ätzkali ein beim Schütteln wieder verschwindendes Öl aus, das nach längerem Stehen wieder ausfällt und in Krystalle übergeht, die im Ansehen von denen des Pseudophenanthrolinhydrates nicht zu unterscheiden sind. Leider waren sie nicht ungefärbt und die Menge zu klein, um behufs Schmelzpunktsbestimmung eine Reinigung vornehmen zu können. Wir wollen gelegentlich diese Reaction näher untersuchen. Die Analyse der zweiten Jodmethylverbindung gab:

0·2371 Grm. verloren bei 110°, 0·0131 Grm. H_2O und gaben 0·1589 Grm. AgJ und 0·0022 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2$, $CH_3J + H_2O$	Gefunden
H_3O	5·29	5·52
J	37·35	37·31

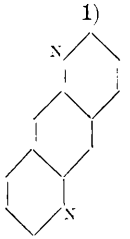
Die Zusammensetzung des Pseudophenanthrolins, sowie seiner Salze lässt keinen Zweifel, dass beide N-Atome des Diamidobenzols durch die Glycerinreaction in Pyridinringe einbezogen werden. Ebenso wie beim Phenanthrolin kann auch beim Pseudophenanthrolin diese Bildung in verschiedener Weise erfolgen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

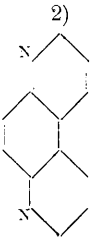


p-Phenylendiamin

1)



2)



p-Phenanthrolin

wie unten gezeigt wird, besitzt letzteres die durch die zweite Formel veranschaulichte Constitution, es ist also ebenso ein phenanthrenartiger Körper wie wir es für das Phenanthrolin, und wie der Eine von uns mit A. Cobenzl [1] es für das α und das β Naphtochinolin nachgewiesen haben.

Brom- und Jodadditionsproducte.

Wie das Phenanthrolin hat auch das Pseudophenanthrolin die Fähigkeit mit Brom additionelle Verbindungen zu liefern.

Bei Zusatz von titrirtem Bromwasser zu einer wässerigen Lösung des salzsauren Paraphenanthrolins fällt ein gelber, krystallinischer Körper aus, dessen Fällung erst durch einen grossen Überschuss von Bromwasser beendigt wird. Selbst als 3 Mol. Br verbraucht waren, schied das Filtrat noch immer, wenn auch nur in kleiner Menge, den Körper ab, wenn abermals sehr viel Bromwasser zugefügt wurde.

Die Fällung mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen und möglichst rasch abgepresst, stellt orangegelbe, unter dem Mikroskope als hübsche Prismen erkennbare Kryställchen dar, die nach Brom riechen und dasselbe constant, wenn auch nur langsam, abgeben. Die Krystalle verwandeln sich beim Liegen manchmal in einer Stunde, manchmal erst nach Wochen in ein braunrothes Pulver, das rasch unter Bromabspaltung beim Kochen mit Wasser entsteht. Mit verdünntem Ammoniak übergossen, tritt unter vollständiger Entfärbung und lebhafter Gasentwicklung (N wahrscheinlich) Lösung ein und nach einiger Zeit haben sich Nadeln gebildet, die nach Aussehen und Schmelzpunkt

[1] Diese Monatshefte, IV. 436.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

unverändert abgeschiedenes Pseudophenanthrolin sind, wodurch eine substituirende Wirkung des Broms ausgeschlossen ist.

Die Analysen geschahen einmal jodometrisch, so wie wir es bei Untersuchung der Phenanthrolinbromide angaben, dann gewichtsanalytisch nach vorgehendem Glühen mit Ätzkalk oder Lösen in schwefeliger Säure, die leicht entfärbt und löst.

In Folge der Zersetzlichkeit der Substanz wurde zu jeder Bestimmung das Material frisch dargestellt.

Jodometrisch.

1.	0·4252 Grm. verbrauchten	28·2 CC. $^1/_{10}Na_2S_2O_3$	=53·0% Br.
2.	0·3779	24·6	=52·1
3.	0·5248	23·3	=57·4
4.	0·6327 „ „	45·9	=58·1

Gewichtsanalytisch vermittelst SO_2.

5.	0·5188 gaben	0·7184 Grm. AgBr und	0·0009 Grm. Ag	=59·05% Br.
6.	0·8243	1·1665	0·0009	=60·29

Für ein Bromadditionsproduct der Formel $C_{12}H_8N_2 + Br_3$ berechnen sich 57·14% Br, für die Formel $C_{12}H_8N_2 + Br_4$ 64·00% Br; wir halten letztere Zusammensetzung für wahrscheinlicher, da die gefundenen den für besagte Formel berechneten Zahlen um so näher rücken, je rascher die Darstellung erfolgte; die Grösse des zur Fällung benützten Überschusses hatte auf die Zusammensetzung nebenbei kemerkt, keinen Einfluss.

Lässt man das Pseudophenanthrolintetrabromid längere Zeit an der Luft liegen, wird es braunroth, verliert Brom, und verflüchtigt es sich gleichzeitig auch in Substanz.

1. 2343 Grm. verloren nach drei Wochen, wo das Gewicht so gut wie nicht mehr abnahm, im Ganzen 0·6892 Grm. = 55·8 Proc. Der Bromgehalt der ursprünglichen Substanz war 60·28 Proc., nach der genannteu Zeit analysirt, gab sie folgende Zahlen:

0·2237 Grm. mit CaO geglüht, gaben 0·2168 Grm. AgBr und 0·0079 Ag = 43·85 Proc. Br.

0·1961 Grm. verbrauchten 10·2 CC. $^1/_{10}Na_2S_2O_3$ = 41·61 Proc. Br.

Die Differenz im Gesammt- und im jodometrisch nachweisbaren Brom hat gewiss nur in der Schwierigkeit bei Gegenwart von Alkohol genau titriren zu können, seinen Grund und auch dieser Körper ist zweifellos nur ein Additionsproduct, da er mit NH_3 zersetzt, wieder Pseudophenanthrolinhydrat liefert, und wahr-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

scheinlich das Pseudophenanthrolindibromid, für das sich 47·06 Br berechnen.

Beim Erwärmen des gelben Additionsproductes, also des Tetrabromides, mit wenig Alkohol, findet unter Bromabgabe leicht Lösung statt, beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Haufwerk langer, gelber Nadeln, die rasch filtrirt und abgepresst sich schon beim Abpressen orangeroth färben und mit NH_3 zersetzt, wieder unverändertes Pseudophenanthrolin geben.

1. 0·2464 Grm. verbrauchten 10·4 CC. $^1/_{10}Na_2S_2O_3$.
2. 0·3455 Grm. mit Ätzkalk geglüht, gaben 0·4920 Grm. AgBr und 0·0010 Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2(HBr)_2Br_2$	Gefunden
Gesammt-Br	63·7	60·8
Freies Br	31·8	33·7

Die gelben Nadeln sind also aller Wahrscheinlichkeit nach das zweifach bromwasserstoffsaure Pseudophenanthrolindibromid. Diese Zusammensetzung spricht wenigstens nicht dagegen, dass das ursprüngliche gelbe Additionsproduct, aus dem das bromwasserstoffsaure Perbromid beim Kochen mit Alkohol entstanden ist, wirklich, wie oben angenommen, ein Tetrabromid ist, das mit Alkohol in der Wärme in Berührung zwei Bromatome abgibt und in das Dibromid übergeht, das, wie aus Obigem hervorgeht, weit beständiger ist, und sich dann mit 2 Mol. Bromwasserstoffsäure verbindet, die durch Wechselwirkung von Brom auf Alkohol entstanden ist.

Alle bisher beschriebenen Bromide bläuen feuchtes Jodstärkepapier sehr energisch.

Wenn besagtes Tetrabromid mit absolutem oder wässerigem Weingeist längere Zeit gekocht wird, entstehen die gelben Nadeln des Dibromidsalzes beim Abkühlen nicht mehr, sondern es fallen dann nahezu ungefärbte Krystalle aus, die aber erst nach mehr denn eintägigem Kochen gegen Jodkaliumstärkekleisterpapier indifferent sind.

Die aus wenig Wasser nochmals umkrystallisirten nadligen Krystalle sind ein bromwasserstoffsaures Salz des Pseudophenanthrolins, wie daraus hervorgeht, dass sie mit Ammoniak ohne

©Akademie d... www.biologiezentrum.at

Gasentwicklung die Base abscheiden, die aber stets etwas niedriger (170—172) schmolz, als man sonst beobachtet.

Die Analysen zeigen, dass zweifachsaures Salz verunreinigt mit einem bromärmeren Körper, wahrscheinlich dem einfachsauren Salz vorliegt. Zu den zwei Bestimmungen kamen Substanzen verschiedener Darstellung in Anwendung.

1. 0·2432 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·2600 Grm. AgBr und 0·0009 Grm. Ag.

2. 0·2232 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·2158 Grm. AgBr und 0·0019 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2(HBr)_2$	Gefunden	
2HBr	47·36	46·33	42·27

Pseudophenanthrolinperjodide. In der Hoffnung, dass die Perjodide des Pseudophenanthrolins beständiger sind als die Perbromide, haben wir auch die Darstellung erstgenannter Verbindungen unternommen.

Fügt man zur wässerigen Lösung des Pseudophenanthrolinchlorhydrates titrirte Jodjodkaliumlösung (etwa 3percentige), so fällt ein anfangs röthlichbrauner, bei grösserem Jodüberschuss dunkel werdender Niederschlag aus, der bei weiterem Jodzusatz seine Farbe nicht mehr ändert. Man verbraucht dazu auf 1 Mol. Base etwa 3 Mol. freies Jod. Der filtrirte, mit Wasser gewaschene und rasch abgepresste Niederschlag hat eine schwärzlich-grüne Farbe, ist gefälltem Jod sehr ähnlich, mikrokrystallinisch, riecht nach Jod und geht, in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, schon nach einigen Stunden in einen rothbraunen Körper über, ähnlich dem, der bei der Darstellung mit kleineren Jodmengen sich abscheidet.

In Wasser suspendirt gekocht, verliert er Jod, verändert sein Aussehen aber nicht merklich. Mit Ammoniak übergossen behält er seine Farbe in der Kälte, ebenso auch während kurzem Erhitzen, dann aber wird er grünlich und in kleiner Menge gelöst. Die Lösung zeigt folgendes sehr charakteristische Verhalten, wenn sie nach anfangs längerem, später kürzerem Kochen jedesmal abgekühlt, wieder zum Kochen erhitzt, wieder gekühlt wird u. s. f.,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wobei die beim Abkühlen ausfallenden Niederschläge sich beim Erhitzen immer sehr leicht wieder lösen.

Die heisse Lösung ist:

grün, und wird beim Abkühlen trüb von bräunlichen Krystallen;

dunkelgelb, und wird beim Abkühlen gallertartig von eisenhydroxydähnlicher Fällung;

gelb, und wird beim Abkühlen trüb von bronzefarbigen, schimmernden Krystallen;

lichtgelb, und wird beim Abkühlen bluthroth gefärbt und zwar von oben nach unten zu, und bleibt klar;

lichtgelb, und wird beim Abkühlen dunkelblau von Krystallen, die im reflectirten Lichte dunkelbronzebraun sind;

lichtgelb und wird beim Abkühlen trüb von röthlichbronzefarbigen Krystallflittern.

Die Reactionen sind nicht nur charakteristisch, sondern auch überaus empfindlich, so dass sie mit einigen Stäubchen leicht und sicher auszuführen sind. Sie treten, wenn auch viel langsamer, ein, wenn das in Ammoniak suspendirte Perjodid in der Kälte der Luft ausgesetzt wird und sind zum Theil wenigstens Oxydationswirkungen, wie insbesondere bei der Blaufärbung zu beobachten ist.

Schwefelige Säure entfärbt das schwarze Perjodid bei gelindem Erwärmen leicht, die gelbliche Lösung scheidet, mit Ammoniak alkalisch gemacht, nach einiger Zeit die charakteristischen Prismen des Pseudophenanthrolinhydrates (Schmz. 173) ab, die in der Mutterlauge am Uhrglas eingedunstet, stellenweise wieder dunkelblaue Färbung annehmen.

Die Analyse des schwarzen Jodids erfolgte jodometrisch, ergab aber sehr abweichende Zahlen, selbst wo die Darstellung derselben in vollständig gleicher Weise geschah.

0·4969 Grm. verbrauchten	20·6 CC. $^1/_{10}Na_2S_2O_3$	$=52·6\%$ J.
0·3520	16·1	$=58·5$
0·3242	13·0	$=50·9$

Wahrscheinlich ist der Körper das Pseudophenanthrolindijodid, das $58·5\%$ J erfordert.

Löst man dasselbe in wenig heissem Alkohol auf, entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der beim Erkalten dunkelblaugraue Nadeln ausfallen, die in sehr dünner Schicht durchsichtig

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

granatfarben sind. Sie werden mit NH_3 kurze Zeit gekocht nicht verändert, von schwefliger Säure jedoch leicht gelöst, Ammoniak fällt dann wieder Pseudophenanthrolin.

Dieses Jodproduct enthält nur einen Theil des Jods additionell, den anderen als Jodwasserstoffsäure und ist ein jodwasserstoffsaures Pseudophenanthrolindijodid.

1. 0·4207 Grm. in SO_2 gelöst, gaben 0·5023 Grm. AgJ und 0·0015 Grm. Ag.
2. 0·6360 Grm. mit concentrirter titrirter SO_2 zerlegt, verdünnt und der Überschuss von SO_2 titrirt, enthielten 0·276545 Grm. freies J.

Die Formel $C_{12}H_8N_2HJ.J_2$ verlangt	Gefunden
J_2.....45·19	43·48
J_3.....67·79	67·84

Oxydation des Pseudophenanthrolins.

Die Base wird von Chromsäure schwierig und erst nach längerem Kochen angegriffen, leicht dagegen und bei grosser Verdünnung von Kaliumpermanganat, das glatt eine zweibasische Säure liefert, die aus dem Pseudophenanthrolin durch Aufnahme von O_4 entsteht, also gerade wie die Dipyridyldicarbonsäure aus dem Phenanthrolin.

Phenanthrolin		Dipyridyldicarbonsäure
$C_{12}H_8N_2 + O_4$	=	$C_{12}H_8N_2O_4$
Pseudophenanthrolin		Neue Säure.

Diese Thatsache im Zusammenhange mit dem Verhalten der neuen Säure beweist, dass von den früher angeführten Formeln des Pseudophenanthrolins die zweite richtig ist, welche die Bildung einer zweibasischen Säure von gleichem C-Gehalte leicht begreifen lässt, daher die Base auch zu den phenanthrenartigen Basen der Pyridinreihe gehört, von welchen bis nun vier bekannt sind:

Das α-Naphtochinolin β	$C_{13}H_9N$
das Phenanthrolin und das Pseudophenanthrolin	$C_{12}H_8N_2$.

Die Oxydation geschieht mit guter Ausbeute ganz in derselben Art, wie wir sie für das Phenanthrolin beschrieben haben. Auf

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

5 Grm. Base, vertheilt in 1 Liter Wasser, kamen 12 Grm. $KMnO_4$ in Anwendung.

Die Entfärbung ist anfangs rasch, wird zum Schluss oder nach Zusatz von noch einigen Cubikcentimetern Chamäleon auffallend langsam, obzwar noch immer unzersetzte Base anwesend ist. Filtrat und Waschwässer vom ausgeschiedenen Manganniederschlage werden concentrirt und so ein kleiner Theil nichtoxydirende Base rückgewonnen, der beim Erkalten auskrystallisirt; dann setzt man Essigsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und Kupferacetat zu, so lange der entstehende blaue Niederschlag sich noch vermehrt. Das blaue Kupfersalz fällt in der Hitze gleich krystallinisch aus, in der Kälte gefällt, ist es für kurze Zeit gelatinös. Dieses Kupfersalz wird nach dem Filtriren und Waschen mit Schwefelwasserstoff heiss zerlegt die Säurelösung durch Eindampfen concentrirt und so Krystalle der Säure $C_{12}H_8N_2O_4$ erhalten, deren Mutterlauge bei wiederholtem Einengen neue Krystallisationen derselben Substanz liefern. Die Ausbeute betrug aus 40 Grm. Pseudophenanthrolin 36 Grm. krystallwasserhältige Säure, ist also gleich 64% der theoretischen.

Um eventuell gebildete Nebenproducte zu isoliren, um insbesondere zu entscheiden, ob auch bei Oxydation des Pseudophenanthrolins Chinolinsäure entsteht, die wir als secundäres Oxydationsproduct des Phenanthrolins nachgewiesen haben, ist die Mutterlauge des blauen Kupfersalzes in der Weise verarbeitet worden, dass zunächst etwas eingedampft wurde. Als erste Krystallisation schieden sich prächtig grüne Krystallschuppen ab, die leicht als eine Doppelverbindung von Pseudophenanthrolin mit Kupferacetat zu erkennen waren. Als zweite Krystallisation fiel ein blaues Kupfersalz, identisch mit dem durch Fällung erhaltenen aus. Das Filtrat von diesem mit SH_2 zerlegt, eingedampft, das organische mit Alkohol extrahirt, wieder eingedampft und mit Silbernitrat ausgefällt, gab reichlich Niederschlag, in dem aber nur Essigsäure und kleine Mengen der Säure des blauen Kupfersalzes nachzuweisen waren. Es hatte sich somit nachweisbar nur eine einzige Säure gebildet und die Differenz zwischen der erzielten und der theoretisch möglichen Ausbeute erklärt sich durch die bekannte Schwierigkeit, aus den grossen

©Akademie d... Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Mengen von Mangandioxyd das hartnäckig anhaftende Kalisalz vollständig zu gewinnen.

Für die entstandene Säure der Formel $C_{12}H_8N_2O_4$ ist der Name Metadipyridyldicarbonsäure gewählt worden, da sie sich als Dicarboxylderivat eines Dipyridyls herausstellte, das, wie wir unten zeigen werden, am besten als Metadipyridyl zu bezeichnen ist.

Die Reinigung der Rohkrystallisation geschieht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem eventuell etwas Essigsäure zugesetzt wird, vermittelst Thierkohle. Zusatz von Salzsäure erleichtert das Lösen allerdings sehr, doch krystallisirt dann meist nicht mehr die Säure, sondern deren Chlorhydrat aus, das mit Wasser sich nicht oder nur sehr schwer zerlegt.

Die reine Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Körnern, nur einmal erhielten wir bei langsamer Krystallisation einer grösseren Quantität lange, ziemlich dicke Prismen, die aber zur Krystallmessung unvollständig entwickelt waren und selbst in verschlossenen Röhrchen nach einiger Zeit trüb und weiss wurden. Sie verliert das Krystallwasser leicht und vollständig bei 100—105° Die Analyse ergab als Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2O_4+\frac{1}{2}H_2O$.

0·2653 Grm. Trockensubstanz gaben 0·5678 Grm. CO_2 und 0·0786 Grm. H_2O.

0·2226 Grm. Trockensubstanz gaben 0.4793 Grm. CO_2 und 0·0718 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4$	Gefunden	
C.....	59·01	58·52	58·78
H	3·28	3·30	3·58

0·2323 Grm. lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen 0·0094 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4+\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
3·58	4·05

Die Metadipyridyldicarbonsäure löst sich in kaltem Wasser schwierig, leicht in heissem und in angesäuertem Wasser, sehr schwer in Alkohol, fast nicht in Äther und Chloroform, und selbst beim Erhitzen. Sie schmilzt im Capillarrohr bei 213° uncorr.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

unter lebhafter Gasentwicklung, nachdem bei 210° schwache Braunfärbung eingetreten ist.

Die wässerige Lösung färbt sich nach Zusatz von Eisenvitriol dunkelorangegelb, nach zwölfstündigem Stehen etwa bilden sich dann röthlichbraune häutige Absonderungen. Eisenchlorid fällt augenblicklich gelblich weisse Flocken, Bromwasser bringt keine Veränderung hervor und die kleine Menge Brom ist noch nach 12 Stunden unvermindert vorhanden. Kupferacetat reagirt genau so wie mit dem Ammoniaksalz.

1 Grm. Säure mit Ammoniak neutralisirt und auf 40 CC. verdünnt, verhält sich folgendermassen gegen Metallsalze:

Chlorcalcium: nach kurzem Stehen durchsichtige Blättchen.

Chlorbaryum: auch nach 12 Stunden keine Fällung.

Eisensulfat: selbst in sehr verdünnter Lösung augenblicklich rothe Flocken, die bald braunroth, auf Zusatz von Sodalösung aber weiter nicht verändert werden.

Eisenchlorid: lichtbraune Flocken.

Nickelsulfat: lichtblaue Flocken.

Cobaltsalze: röthliche Flocken in geringem Überschusse des Fällungsmittels leicht löslich.

Zinksulfat: weissflockig.

Bleizucker: weisse Flocken, die beim Stehen bald feinpulverig werden, im überschüssigen Fällungsmittel nicht löslich sind.

Quecksilberoxydul und Oxydsalze: feinpulverige weisse Niederschläge.

Silbernitrat: weisse Gallerte; beim kurzen Kochen wird sie nicht verändert, bei längerem Stehen aber feinflockig krystallinisch.

Kupferacetat: in der Kälte eine blaue Gallerte, die schon beim Schütteln in himmelblaue Nädelchen übergeht, die beim Fällen in der Wärme augenblicklich ausfallen.

Zur Charakterisirung der Säure ist eine Anzahl von Salzen analysirt worden.

Neutrales Kaliumsalz $C_{12}H_6K_2N_2O_4+5H_2O$. Man erhält es nach starkem Concentriren der wässerigen Lösung in flachen tafelförmigen Krystallen, die in Wasser sehr leicht, in verdünntem Weingeist schwierig löslich sind und Krystallisationswasser enthalten, das erst bei sehr hoher Temperatur (370°) entweicht. Bis 370° erhitzt zersetzt sich das Salz nicht, bei 380° tritt aber schon Bräunung ein.

1. 0·2746 Grm. verloren bis 370° 0·0584 Grm. H_2O und hinterliessen 0·1174 Grm. K_2SO_4.

2. 0·3122 Grm. hinterliessen 0·1334 Grm. K_2SO_4.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
H_2O	21·94	21·27	—
K.	.19·06	19·19	19·18

Saures Kaliumsalz $C_{12}H_7KN_2O_4 + 2H_2O$. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in dünnen Prismen, ist in Wasser und Weingeist in etwa demselben Masse löslich wie das Neutralsalz, enthält auch Krystallwasser, das aber bei niedrigerer Temperatur, und zwar 150° entweicht. Etwas höher erhitzt beginnt es sich zu zersetzen.

0·2347 Grm. bis 150° getrocknet verloren 0·0259 Grm.
0·2500 gaben 0·0680 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O.	.11·31	11·03	—
K..	12·29	—	12·21

Calciumsalz $C_{12}H_6CaN_2O_4 + 5H_2O$. Die concentrirte Ammonsalzlösung scheidet auf Zusatz von Chlorcalcium allmälig weisse, nadelförmige Krystalle ab, die blätterartig verwachsen und in Wasser sehr schwer löslich sind.

Das Krystallwasser derselben entweicht vollständig erst bei 360°.

0·2774 Grm. verloren 0·0662 Grm. H_2O und gaben 0·1017 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	.24·18	23·86
Ca.	.10·75	10·78

Silbersalz. Fügt man zur heissen, wässerigen Säurelösung etwas überschüssiges Silbernitrat, entsteht augenblicklich eine voluminöse Fällung, die sich über Nacht in schön ausgebildete, schmale Blätter umwandelt. Dieselben verpuffen auch bei vorsichtigem Erhitzen sehr heftig und sind eine Doppelverbindung von Neutralsalz mit Silbernitrat.

0·2630 Grm. lufttrocken analysirt gaben 0·2284 Grm. CO_2 und 0·0284 Grm. H_2O.

0·3092 Grm. hinterliessen 0·1568 Grm. Ag.[1]

[1] Trotz aller Vorsicht trat stürmische Zersetzung ein, in Folge derselben eine kleine Quantität Silber aus dem grossen Tiegel verloren ging.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	Berechnet	Gefunden
C	.23·27	23·68
H.	0·96	1·20
Ag	.51·84	50·71

Ein anderes, und zwar das neutrale Silbersalz

$$C_{12}H_6Ag_2N_2O_4 + {}^1/_2H_2O$$

krystallisirte in schmalen, sehr schwer löslichen Blättern, als die Säure in 100 Theilen Wasser gelöst und die zur Bildung des sauren Salzes nothwendige Menge von Silbernitrat zugefügt wurde.

Es zersetzt sich beim Erhitzen sehr ruhig.

0·2648 Grm. gaben 0·2971 Grm. CO_2, 0·0354 Grm. H_2O und 0·1225 Grm. Ag.

0·2581 Grm. verloren bei 100° 0·0056 Grm. H_2O und gaben 0·1188 Grm. Ag.

	Berechnet	Gefunden	
C	..30·83	30·59	—
H.	1·49	1·48	—
Ag	.46·25	46·26	46·25
$^1/_2H_2O$	1·92	—	2·16

Kupfersalz $C_{12}H_6CuN_2O_4 + 3^1/_2H_2O$. Dieses Salz ist schon oben beschrieben worden. Es ist nicht löslich in Wasser, merklich aber in Kupferacetatlösung. Unter dem Mikroskop zeigt es kleine Körnchen. Es enthält Krystallwasser, verliert dasselbe bei etwa 140°, wobei es grauviolett gefärbt wird, ohne beim Stehen an freier Luft die ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen.

0·2563 Grm. gaben 0·3630 Grm. CO_2, 0·0779 Grm. H_2O, 0·0552 Grm. CuO.
0·2249 verloren 0·0377 Grm. H_2O und gaben 0·0483 Grm. CuO.

	Berechnet	Gefunden	
C	.39·09	38·62	—
H	3·52	3·37	—
Cu.	17·21	17·19	17·14
$3^1/_2H_2O$	17·10	—	16·76

Chlorhydrat. Die Auflösung der Säure in Salzsäure scheidet beim Verdunsten gut ausgebildete wasserhelle Prismen

©Akademie d ologiezentrum.at

ab, die in Wasser leicht, etwas schwieriger in concentrirter Salzsäure löslich sind. Sie enthalten Krystallwasser, das über Schwefelsäure nicht entweicht.

0·2662 Grm. gaben 0·1262 Grm. AgCl und 0·0014 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4HCl+H_2O$	Gefunden
HCl.	12·22	12·23

Die folgenden Daten verdanken wir Herrn Dr. Brezina:

Krystallsystem monoklin.

Elemente in roher Näherung $a : b \quad c = 1·274 \quad 1 \quad 2·291$; $\eta = 110°16$.

Formen a (100), c (001), e (011), p (111), q ($\bar{1}11$).

Winkel		Rechnung	Messung
ac	(100) (001)	69°44	69°49
ap	(100) (111)	47 33	47 35
$\bar{a}q$	($\bar{1}00$) ($\bar{1}11$)	58 14	57 30
ec	(011) (001)	65 3	64 36

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene; Schema (100) $\mathfrak{b}\,\mathfrak{c} =$ circa $((60°))_{na}$; $\rho > v$.

Platindoppelverbindung $(C_{12}H_8N_2O_4)_2H_2Cl_6Pt+8H_2O$. Auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen verdünnten Lösung der Salzsäureverbindung scheiden sich fast augenblicklich schön orangegelbe, schimmernde Blättchen ab, kaltes Wasser löst sie so gut wie nicht, auch verdünnte Salzsäure löst in der Kälte sehr schwierig, in heissem Wasser lösen sie sich sehr leicht, krystallisiren beim Erkalten aber nicht mehr unverändert aus. Man erhält nämlich dann ein Gemisch von körnigen, orangerothen Krystallen und einem blassgelben krystallinischen Niederschlag.

Behufs Analyse wurde die Verbindung durch Waschen mit Alkohol und dann mit Äther von der Mutterlauge befreit und dann an freier Luft getrocknet.

0·2845 Grm. verloren bis 140° erhitzt 0·0374 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0538 Grm. Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt.	..18·71	18·91
H_2O	...13·81	13·14

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Trockene Destillation der Metadipyridyldicarbonsäure.

Die der eben beschriebenen Dicarbonsäure des Dipyridyls isomere Säure aus dem Phenanthrolin spaltet, wie wir früher beschrieben haben, beim Erhitzen zunächst 1 Mol. CO_2 ab und geht in eine Monocarbonsäure nach der Gleichung

$$C_{12}H_8N_2O_4 = C_{11}H_8N_2O_2 + CO_2$$

über, als Kalksalz mit überschüssigem Ätzkalk erhitzt aber 2 Mol. CO_2 und liefert ein Dipyridyl, welcher Vorgang entsprechend der Gleichung

$$C_{12}H_8N_2O_4 = C_{10}H_8N_2 + 2CO_2$$

verläuft.

Wir haben die genannten Processe auch bei unserer neuen Säure untersucht und mussten dabei vor Allem feststellen, ob dieselbe im Stande sei, in eine Monocarbonsäure überzugehen. Die Constitution derselben ist eine vollkommen symmetrische, die Stellung der Carboxylgruppen im Dipyridyl und insbesondere zu den N-Atomen vollkommen congruent, so dass beide COOH-Gruppen wahrscheinlich gleich fest gebunden sind und die Abspaltung von CO_2 aus der einen unter denselben Umständen erfolgt, unter welchen auch die andere CO_2 abgibt.

Thatsächlich ist dies der Fall.

2·006 Grm. bei 110° entwässerte Säure wurden in einem Kölbchen im Ölbade bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt, die Temperatur, 190°, dann eingehalten und das entweichende Gas in einem Kaliapparat aufgefangen, in welchen im Verlaufe der Operation einige schwere Öltröpfchen überdestillirten. Der Kolben enthielt nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung 1·334 Grm. eines dicken, basischen Öls, der Kaliapparat hatte 0·7583 Grm. CO_2 aufgenommen, der Gewichtsverlust betrug also 38·4%, die $CO_2 = 37·8\%$, während sich für den Verlust von 2 Mol. CO_2 36·06% berechnet. Das hiebei entstandene basische Öl ist identisch mit dem Dipyridyl, welches wir auch durch Destillation des Kalksalzes der Metadipyridyldicarbonsäure erhalten haben, wie insbesondere dessen Siedepunkt, dann Analyse und sonstige Eigenschaften der Pikrinsäureverbindung zeigten.

©Akademie dlogiezentrum.at

In kleinen Mengen bildet sich neben dem Dipyridyl eine sehr hochsiedende krystallisirte Substanz, die auch bei der Kalksalzdestillation entstand, stets aber in so kleinen Mengen, dass auch jede oberflächliche Untersuchung unterbleiben musste.

Trockene Destillation des Kalksalzes der Metadipyridyldicarbonsäure.

Je 5 Grm. trockenes Kalksalz mit etwa dem $1^1/_2$fachen Gewicht gelöschten Ätzkalk gemischt wurden in schwer schmelzbaren Röhren erhitzt, deren schnabelförmiges Ende mit einer Vorlage, dann mit einem U-Rohr, im unteren Theile gefüllt mit Glasperlen und verdünnter Salzsäure, endlich mit der Wasserluftpumpe verbunden war. Die Zersetzung begann bei Dunkelrothglut, anfangs ging etwas Wasser über, dann ein dickes, gelbes, in Wasser lösliches, schweres Öl, das zum Schluss dunkelbraunroth war und kleine Mengen von Kryställchen beim Erkalten abschied, die beim Umschütteln im Öle sich wieder auflösen. In diesem Stadium entwickelten sich reichlich permanente Gase.

Aus 40 Grm. Kalksalz entstanden 11 Grm. trockenes Öl, während theoretisch 21·8 Grm. Dipyridyl zu erwarten wären.

Beim Auflösen des Öles in der im U-Rohr vorgelegten Salzsäure schieden sich die oben erwähnten Kryställchen wieder ab, die ihrer kleinen Menge halber nicht untersucht wurden; die rothgelbe Lösung wurde eingedampft, mit Ätzkali zerlegt, das in Wasser leicht lösliche Öl durch Zufügung von festem Kaliumcarbonat vollständig abgeschieden und nach dem Verdünnen mit etwas Alkohol getrocknet, zuerst am Wasserbad, dann über freiem Feuer destillirt.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass in all jenen Fällen, wo die ätherische, alkoholische u. dgl. Lösung eines destillirbaren Körpers zu verarbeiten ist, die Ausbeute an äther- und alkoholfreier Substanz ganz wesentlich gesteigert wird, wenn man vor der eigentlichen Destillation einige Zeit getrockneten Wasserstoff durch die allmälig immer höher erhitzte (je nach dem Siedepunkte endlich 20—40° unter diesen) Flüssigkeit leitet.

Bei der ersten Destillation ging zwischen 290—293 Alles über, bei der zweiten beobachteten wir den Siedepunkt 291—292

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

uncorr. bei 736 Mm. Druck (Thermometer bei $+2°$ in Korkmitte, Fadentemperatur 40°

Das mehrere Tage mit festem Kaliumcarbonat getrocknete Destillat gab bei der Analyse:

0·2774 Grm. gaben 0·7804 Grm. CO_2 und 0·1285 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2$	Gefunden
C	76·92	76·72
H.	5·12	5·15

Das Hauptproduct ist also ein Körper, der nach der Gleichung

$$C_{12}H_8N_2O_4 = 2CO_2 + C_{10}H_8N_2$$

entstanden ist und den wir Metadipyridyl nennen wollen.

Das Metadipyridyl ist frisch destillirt, schwach gelb gefärbt, beim längeren Stehen wird es aber schwach braun. Es ist sehr dickflüssig, riecht bei gewöhnlicher Temperatur fast nicht, beim Erwärmen eigenthümlich und nicht unangenehm. Es löst sich in Wasser in allen Verhältnissen und unter starker Erwärmung, ebenso leicht in Alkohol, schwer in Äther. Die wässerige Lösung reagirt so gut wie nicht auf rothes Lackmuspapier. Bei der Destillation zersetzt es sich etwas, auf 0° abgekühlt wird es sehr dick, bei —15° fast glasig, ohne zu krystallisiren. Bei wochenlangem Stehen in Berührung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat erstarrt es aber zu weissen, grossen, tafelartigen Krystallen, die an der Luft fast augenblicklich wieder zerfliessen, zweifellos in Folge Feuchtwerdens. Substanz, die unter sonst ganz gleichen Bedingungen geschmolzene Pottasche nicht enthielt, zeigt auch nie die Spur von Krystallisation.

Zweifellos ist das vollständig wasserfreie Metadipyridyl fest und krystallisirt, die Krystallisation der sehr hygroskopischen Substanz wird aber schon durch sehr kleine Mengen Wasser verhindert und aufgehoben.

Diese Thatsache dürfte um so bemerkenswerther sein, nachdem von den Pyridin- und Chinolinbasen bisher die meisten nur ölig bekannt sind; auch solche, deren Siedepunkt dem des Metadipyridyls sehr nahe kommt. Es wäre wohl des Versuches werth, zu constatiren, ob nicht auch bei manchen dieser ein kleiner

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wassergehalt die ölige Beschaffenheit verursacht und ob, wenn jede Spur Wasser ausgeschlossen wird, nicht auch bei mittleren oder doch nicht allzu niedrigen Temperaturen Krystallisation eintritt.

Das spec. Gewicht des Metadipyridyls ist bei öliger, nochmals getrockneter und destillirter Substanz, bezogen auf Wasser derselben Temperatur:

Bei 0° 1·1757,
20° 1·1635,
„ 50° 1·1493.

Das Chlorhydrat des *m*-Dipyridyls krystallisirt in langen, weissen Prismen, die nicht hygroskopisch, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich sind.

Pikrat des Metadipyridyls. Die kalte alkoholische Lösung der Base wird durch Pikrinsäure harzig gefüllt, die heisse und verdünnte dagegen scheidet lichtgelbe, mikroskopische, kurze Prismen ab, die in kaltem Alkohol sehr schwer, nicht viel leichter in heissem löslich sind, im Capillarrohr erhitzt, von 175° angefangen, dunkel werden und bei 232° schmelzen.

Die Analyse 1 ist mit Base aus dem Kalksalz, die Analyse 2 mit dem Dipyridyl, erhalten durch Erhitzen der freien Metadipyridyldicarbonsäure ausgeführt,

1. 0·2452 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·3894 Grm. CO_2 und 0·0519 Grm. H_2O.

2. 0·2290 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·3623 Grm. CO_2 und 0·0494 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2(C_6H_3N_3O_7)_2$	Gefunden	
	1.	2.
C . . 42·99	43·31	42·81
H . . 2·28	2·35	2·39

Platindoppelverbindung. Das Chloroplatinat fällt aus der verdünnt salzsauren Lösung der Base fast augenblicklich als orangegelber, feinpulveriger Niederschlag, der in Wasser so gut wie nicht löslich ist. Die mit Alkohol und Äther gewaschene Substanz enthält nach kurzem Liegen an freier Luft kein Krystallwasser.

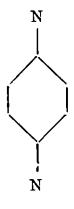
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·2525 Grm. bei 100° getrocknet hinterliessen 0·0871 Grm. Pt.
0·2602 „ gaben 0·2030 Grm. CO_2 und 0·0417 Grm. H_2O.

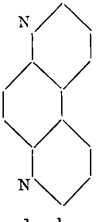
	Berechnet für $C_{10}H_8N_2.H_2Cl_6Pt$	Gefunden
C.	21·20	21·27
H	1·76	1·78
Pt	34·55	34·49

Oxydation des Metadipyridyls.

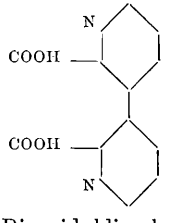
Die Entstehung des Metadipyridyls aus dem *p*-Phenylendiamin in Folge der bisher beschriebenen Processe spricht dafür, dass es eine symmetrische Constitution besitzt und dass die zwei N-Atome beiderseits zu jenen C-Atomen, welche die Verbindung beider Pyridinreste vermitteln, die Stellung 1, 3 einnehmen (N = 1 gesetzt), also in Übertragung des in der aromatischen Reihe usuellen Ausdruckes, die Metastellung. Diese Anschauung hat auch Veranlassung gegeben, den Namen Metadipyridyl zu wählen.



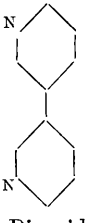
p-Phenylendiamin



Pseudophenanthrolin



m-Dipyridyldicarbonsäure



m-Dipyridyl

Das Dipyridyl konnte nun bei energischer Oxydation unter Zerstörung eines Pyridinringes in eine Monocarbonsäure des Pyridins übergehen, deren Carboxylgruppe zum N natürlich auch in der Stellung 1, 3 stünde, und es war die Möglichkeit geboten, die Versuche des Einen von uns, der in Gemeinschaft mit Cobenzl auf anderem Wege nachwies,[1] die Nicotinsäure hätte die Stellung 1 : 3, zu controliren.

---

[1] Diese Monatshefte IV.

©Akademie d

Als Oxydationsmittel haben wir Kaliumpermanganat verwendet, das in neutraler Lösung sehr schwierig, relativ leicht aber die warme schwefelsaure Lösung des Dipyridyls angreift.

2 Grm. Base mit 4·16 Grm. H_2SO_4 in 250 Grm. H_2O gelöst wurden auf 80—90° erwärmt, dann allmälig 13·5 Grm. $KMnO_4$ in der eben nothwendigen Menge kalten Wassers gelöst eingetragen. Je 5 CC. der Chamäleonlösung brauchten bis gegen das Ende der Oxydation etwa zwei Minuten bis zur Entfärbung, die, wenn einmal eingeleitet, dann schon bei 40—50° mit gleicher Schnelligkeit verläuft; zum Schlusse waren aber bis 10 Minuten nothwendig. Das farblose Filtrat vom Manganniederschlag bei gelinder Wärme bis zur Ausscheidung von Kaliumsulfat concentrirt und dann mit etwa dem $1^1/_2$fachen Volum Alkohol vermischt, schied fast sämmtliches Kaliumsulfat ab, die alkoholische Lösung hinterliess eine Krystallisation von Nädelchen, in Ansehen und Geruch der Nicotinsäure äusserst ähnlich, durch Lösen in warmem Wasser und Zusatz von Kupferacetat entstand ein grünliches Kupfersalz, das mit kaltem Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, nach entsprechender Concentration weisse Nadeln lieferte, die in jeder Beziehung mit Nicotinsäure übereinstimmten. Der Schmelzpunkt der ersten Krystallisation war 229·5—231°, der zweiten 231—232°, das Platin- und Kupfersalz zeigten in Form und Farbe die Eigenschaften der Nicotinsäureverbindung, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol der freien Säure, war dieselbe wie die der Nicotinsäure dargestellt aus Chinolinsäure u. s. f.

Das Platinsalz gab bei der Analyse folgende Werthe:

0·1834 Grm. verloren bei 100° 0·0100 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0514 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_6H_5NO_2)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
H_2O.....	5·12	5·45
Pt	28·20	28·02

Herr Dr. Březina hatte überdies die Güte, die Platindoppelverbindung krystallographisch zu untersuchen und constatirte gleichfalls vollständige Identität mit dem Chloroplatinat der Nicotinsäure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

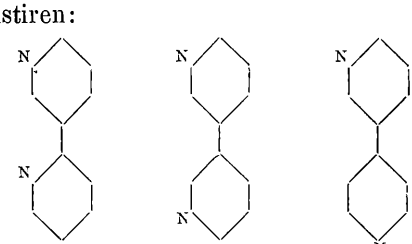
Die Nicotinsäure besitzt also ihrer Entstehung nach aus dem Dipyridyl, das durch die Reihe vorbeschriebener Reactionen aus dem *p*-Diamidobenzol erhalten wird, die Stellung 1:3, ein Resultat, das mit jenem übereinstimmt, welches die Untersuchung des β-Naphtochinolins ergeben hat.

Reduction des Metadipyridyls.

Cahours und Etard haben vor einiger Zeit die Ansicht aufgestellt, dass das Nicotin ein Tetrahydrodipyridin ist $C_{10}H_{10}N_2, H_4$ und haben auch auf verschiedene Weise, so durch Oxydation des Nicotins vermittelst Ferridcyankalium ein Dipyridin $C_{10}H_{10}N_2$ aus dem Nicotin dargestellt, das sie zum Unterschied von dem Anderson'schen Dipyridin Isodipyridin nannten.

Weidel und Russo haben inzwischen gezeigt, dass das Anderson'sche Dipyridin nicht ein Polymeres des Pyridins, sondern aus letzterem unter Wasserstoffaustritt entstanden ist, also ihm nicht die Formel $C_{10}H_{10}N_2$, sondern $C_{10}H_8N_2$ zukommt, es also ein Isomeres des Dipyridyls ist, das wir aus dem Phenanthrolin dargestellt und vor einem Jahre beschrieben haben. Sie haben ferner gezeigt, dass neben ihrem Isodipyridyl $C_{10}H_8N_2$ thatsächlich ein Dipyridyl $C_{10}H_{10}N_2$ entsteht und ersteres durch energische Reduction in ein sechsfach hydrirtes Product $C_{10}H_{14}N_2$, das mit dem Nicotin isomere Isonicotin übergeführt werden kann. Bei dieser Gelegenheit haben sie auch die Vermuthung aufgestellt, dass das Nicotin gleichfalls von einem Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ abstamme, und zwar ein sechsfach hydrirtes Dipyridyl $C_{10}H_8N_2, H_6 = C_{10}H_{14}N_2$ sei.

Nachdem nun durch Oxydation des Nicotins in guter Ausbeute Nicotinsäure $C_6H_5NO_2$ entsteht, von welcher wir gezeigt haben, dass sie die Stellung 1:3 besitzt, kann im Nicotin, obige Annahme als richtig vorausgesetzt, nur eines der drei folgenden Dipyridyle existiren:



©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Im letztangeführten Fall würden bei der Oxydation Nicotinsäure und γ-Pyridincarbonsäure entstehen können, von welcher Skraup und Cobenzl gezeigt haben, dass sie die Parapyridincarbonsäure ist. Nachdem aber die γ-Säure sehr beständig ist, und aller Wahrscheinlichkeit nach unter den Oxydationsproducten des Nicotins leicht aufgefunden worden wäre, wenn besagtes Dipyridyl im Nicotin anwesend ist, besonders Laiblin aber nicht die geringste Angabe in dieser Beziehung macht, dürfte wohl diese Möglichkeit ausgeschlossen sein.

Viel mehr für sich haben die ersten zwei Möglichkeiten. Die Formel 1 lässt Nicotinsäure und die sehr leicht lösliche und sehr leicht veränderliche Picolinsäure erwarten, die Formel 2 nur Nicotinsäure.

Beide Dipyridyle haben wir synthetisch erhalten, das erste aus dem Phenanthrolin, das zweite aus dem Pseudophenanthrolin. Von dem ersten leider so wenig, dass die Reduction derselben damals nicht versucht werden konnte.

Das *m*-Dipyridyl, das wir oben beschrieben haben, versuchten wir in folgender Art in ein Hexahydrodipyridyl zu verwandeln:

5 Grm. der Base wurden in überschüssiger, concentrirter Salzsäure gelöst und unter Erwärmen im Wasserbade mit 22 Grm. granulirtem Zinn reducirt; unter diesen Umständen ist die Wasserstoffentwicklung sehr gering, die bei Anwendung verdünnterer Salzsäure ziemlich energisch ist.

Nach vollständiger Lösung des Zinns wurde eingedampft. Die Lösung schied auch bei starker Concentration nichts Krystallisirtes ab, während nach unvollständiger Reduction ein schwerlösliches Zinndoppelsalz anschiesst

Die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Flüssigkeit eingedampft hinterliess ein schwierig krystallisirbares, leicht lösliches Chlorhydrat, das mit KOH zerlegt kein Öl abschied, welches aber in reichlicher Menge durch Pottasche ausfiel. Es wurde behufs leichteren Trocknens mit Alkohol verdünnt, da Äther nur schwierig löste, der Alkohol durch Destillation im Wasserbade, dann durch immer höheres Erwärmen unter Durchleiten von Wasserstoff entfernt.

Bei der Destillation ging zwischen 287—289 uncorr. ein hellgelbes, dickes Öl über, das durch Analyse der Platindoppel-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

verbindung als ein Hexahydro-*m*-Dipyridyl erkannt wurde. Es ist nicht empfindlich gegen Luft und Licht, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwierig in Äther löslich, reagirt sehr stark alkalisch und riecht intensiv narkotisch, der Schierlingspflanze sehr ähnlich. Es scheint Kohlensäure anzuziehen, zum wenigsten ist beim Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung des einige Tage bereiteten Körpers Gasentwicklung zu beobachten. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Pikrinsäure eine anfänglich beim Schütteln verschwindende Trübung, später fällt ein gelblich röthliches Öl aus, das bald in lichtgelbe Krystallkörner übergeht, die in Alkohol selbst in der Hitze sehr schwer löslich sind, bei 180° braun, bei 202—203° flüssig werden.

Die Lösung in Salzsäure scheidet erst nach tagelangem Stehen einige Krystallnädelchen ab und wird durch Ferridcyankalium nicht gefällt, auf Zusatz von Platinchlorid fällt aber ein orangerother, krystallinischer Niederschlag aus, der beim Liegen an der Luft eine etwas matte Farbe annimmt, krystallwasserfrei und ziemlich hygroskopisch ist.

0·3021 Grm. bei 105° getrocknet gaben 0·1039 Grm. Pt, 0·2280 Grm. CO_2 und 0·0723 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2.H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt	34·09	34·39
C	20·97	20·58
H	2·79	2·65

Das Platinsalz einer Base $C_{16}H_{12}N_2$ würde verlangen: C 21·04, H 2·45, das einer Base $C_{10}H_{16}N_2$, C 20·90, H 3·13.

Die Zusammensetzung der Base ist also $C_{10}H_{14}N_2$, dieselbe wie die des Nicotins; bei der sonstigen grossen Ähnlichkeit beider Alkaloide glauben wir statt dem schleppenden Namen Hexahydrometadipyridyl die Bezeichnung Nicotidin vorschlagen zu sollen.

Das Nicotidin scheint stark giftig zu sein, der Geruch verursacht Kopfschmerzen und sonstiges Unbehagen, das ziemlich heftig auftrat, als beim Trocknen durch Pottasche und beim Destilliren das öftere Einathmen des Dampfes nicht zu vermeiden war.

©Akademie d

Herr Professor S. Exner hatte die Güte, das Nicotidin in physiologischer Beziehung zu prüfen; wir sind ihm hiefür umsomehr dankbar, als das ihm zur Verfügung gestellte Material sehr gering war.

Er theilt uns mit:

„Über die physiologische Wirkung des Nicotidins kann ich nach einigen wenigen Versuchen die in dem Folgenden enthaltenen Andeutungen geben:

Ich erhielt 0·681 Grm. Nicotidin und versetzte dieselben mit 6·81 CC. Wasser.

Von dieser Lösung injicirte ich am 8. Juni um 11 Uhr 18 Minuten einem nicht ganz erwachsenen Kaninchen langsam 1·6 CC. in die vena jugularis externa. Schon während der Injection zeigte das Thier Zittern an den Extremitäten. Losgebunden und auf den Boden gesetzt, machte das Thier krampfhafte Vorwärtsbewegungen mit den Hinterbeinen, wobei es am ganzen Körper zitterte. Die Vorderbeine sind seitlich vom Körper weggestreckt und können nicht benützt werden, so dass das Thier mit Brust, Hals und Kopf auf dem Boden schleift. Auf plötzliches Berühren tritt ein einmaliges, reflectorisches Zucken auf. Die Pupillen sind bis zum Verschwinden der Iris erweitert, die Lippen blass; bedeutender Speichelfluss. Die Athemzüge an den im Allgemeinen tief eingezogenen Weichen auffallend sichtbar, sehr tief, 92 in der Minute. Die Muskeln der Extremitäten sind hart anzufühlen.

Um 11 Uhr 37 Minuten scheint das Thier sich zu erholen. Um die tödtliche Dosis des Nicotidins wenigstens annähernd zu erproben, injicirte ich jetzt in derselben Weise noch weitere 1·6 CC. meiner Lösung. Noch während das geschieht, bekommt das Thier Zittern der Extremitäten und geht gleich nach Vollendung der Injection, auf den Boden gelegt, unter Streckkrämpfen und Opistotonus zu Grunde.

Nach Beendigung der Krämpfe (also im Tode) zeigt sich den ganzen Rücken entlang ein eigenthümliches Wogen der Haare, welches auf fibrilläres Muskelzucken zurückzuführen ist.

13. Juni. Ich durchschnitt an einem Kaninchen den linken Halssympathicus und injicirte gleich nachher um 10 Uhr 10 Minuten 1 CC. meiner Lösung. Die Wunde wird schnell zugenäht und das Thier losgebunden. Ähnliche Krämpfe wie beim

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ersten Versuche; die Hinterbeine sind nach hinten ausgestreckt, die Vorderbeine nach vorne und nach der Seite. Ungefähr jede $^1/_4$—$^1/_2$ Minute bekommt das Thier einen kurzdauernden Streckkrampf, der an gewisse Stadien der Strychninvergiftung erinnert. Die linke Pupille ist bei weitem weniger erweitert als die rechte, so wenig, dass man daran zweifeln kann, ob sie überhaupt eine abnorme Grösse hat. Die rechte Pupille bedeutend erweitert. An den Gefässen beider Ohren ist kein Unterschied wahrzunehmen. Starker Speichelfluss.

10 Uhr 25 Minuten. Das Thier beginnt sich zu erholen. An der Rückenhaut aufgehoben und auf den Boden gesetzt verharrt es wenigstens eine Zeit lang in normaler Stellung. Auf Druck versucht es Bewegungen zu machen; diese tragen noch den Charakter clonischer Krämpfe. 88 Athemzüge in der Minute. Um 10 Uhr 30 Minuten macht es die ersten selbstständigen Gehversuche. 10 Uhr 45 Minuten. Fortschreitende Erholung. Pupillendifferenz sehr deutlich. Der Speichelfluss ist so stark, dass eine kleine Lache unter dem Kopfe des Kaninchens entsteht, wo es einige Zeit gesessen hat.

11 Uhr 7 Minuten. Gehversuche immer noch krampfhaft, aber das Thier nähert sich in der Stellung der Norm.

11 Uhr 55 Minuten. Das Thier hat wieder normale Stellung angenommen. Rechte Pupille noch stark erweitert.

3 Uhr 8 Minuten. Pupillendifferenz noch sehr bedeutend, die willkürlichen Bewegungen tragen immer noch den Charakter von Krämpfen.

Am nächsten Morgen fand ich das Thier ziemlich normal, die rechte Pupille immer noch weiter als die linke. Am Nachmittag desselben Tages ging es — wie mir berichtet wurde — unter Krämpfen zu Grunde.

13. Juni. Um 10 Uhr 42 Minuten brachte ich einem Frosche 1 CC. meiner Lösung unter die Rückenhaut.

10 Uhr 48 Minuten. Das Thier sitzt in normaler Stellung, nur ist der Rücken stark nach oben concav. In dieser Stellung lässt sich das Thier, als wäre es aus Holz, verschieben, im Kreise herumdrehen, ja, es lassen sich die Zehen der Hinterbeine wegschneiden, ohne dass es sich rührt. Versucht man aber, es auf den Rücken zu legen, so richtet es sich wie ein normaler Frosch

©Akademie d... Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wieder auf, und zieht man ihm ein Hinterbein vom Körper ab, so wird es in die Normalstellung zurückgebracht. Mit Ausnahme der genannten, an Opistotonus mahnenden Krümmung des Rückens und der dadurch entstandenen Hebung des Kopfes ist keine Spur eines Krampfes zu bemerken. Die Athmung ist eingestellt, Pupillen erweitert.

10 Uhr 55 Minuten. Das Thier, auf den Rücken gelegt, bleibt jetzt liegen; Herzschläge, durch die Haut gezählt, 36 in der Minute, während ein zum Vergleich benützter normaler Frosch 70 in der Minute hat.

11 Uhr 4 Minuten. Der Frosch macht immer weniger Abwehrversuche, wenn man seine Lage ändert. Auf den Bauch gelegt zieht er immer noch die Hinterbeine an den Leib und bringt sich dadurch in die normale Sitzstellung. Da ich durch die Haut keinen Pulsschlag mehr wahrnehme, so öffne ich das Thier, um das Herz direct zu beobachten, wobei auch keinerlei Schmerzensäusserungen sichtbar werden. Auf den Bauch gelegt nimmt es aber immer noch seine Normalstellung ein. Puls 29 in der Minute unregelmässig.

11 Uhr 25 Minuten. Fängt wieder an Reflexe auf Druck zu zeigen und macht Sprungversuche. 11 Uhr 30 Minuten. Puls 31 in der Minute. 11 Uhr 47 Minuten. Puls 18 in der Minute. 11 Uhr 55 Minuten. Bisweilen eine anscheinend willkürliche Bewegung mit den Hinterbeinen. Um 3 Uhr 8 Minuten finde ich das Thier todt.

Ein zweiter Frosch, dem ich $^1/_2$ CC. meiner Lösung in derselben Weise gegeben habe, zeigt dieselben Erscheinungen, nur treten sie langsamer auf. Auch er geht zu Grunde. In den vorgeschritteneren Stadien der Vergiftung und im Tode zeigt sich das Herz mit Blut überfüllt.

15. Juni. Den Rest meiner Flüssigkeit versetzte ich mit Phosphorsäure, bis ich eine schwach saure Reaction bekam. Die Flüssigkeit, die ich in dieser Weise hergestellt hatte, enthielt in 1 CC. 0·05 Grm des Giftes.

Ich vergiftete mit 1 CC. einen Frosch in der oben geschilderten Weise und bekam genau dieselben Resultate, nur traten entsprechend der geringeren Dosis, die Erscheinungen langsamer auf und fehlte die Contractur im Rücken und Nacken.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese Contractur hat höchst wahrscheinlich mit der Wirkungsweise des Giftes direct nichts zu thun und beruht auf der Reizung, welche die stark alkalische Flüssigkeit, unter die Rückenhaut gebracht, hervorruft.

Den Rest meiner Flüssigkeit, der noch 0·04 Grm. Nicotidin enthielt, injicirte ich am 16. Juni 1883 einem grossen Kaninchen in die vena jugularis externa, nachdem ich vorher den nervus sympathicus links durchschnitten hatte. Es zeigten sich auch hier wesentlich dieselben Resultate, wie bei der nicht neutralisirten Flüssigkeit. Das Thier hatte gleich nach der Injection Krämpfe, die aber entsprechend der geringeren Dosis nicht so heftig waren, als bei den früheren Versuchen. Doch fühlten sich auch bei anscheinender Ruhe die Muskeln hart an. Die linke Pupille normal, die rechte bedeutend erweitert. Starker Speichelfluss. Das Thier war nach $4^1/_2$ Stunden im Stadium der Erholung und wurde da zu anderen Zwecken getödtet.

Aus diesen spärlichen Versuchen ergibt sich, dass das Nicotidin ein Gift ist, das schon in Dosen unter einem Decigramm ein Kaninchen, in solchen von 5 Centigramm einen Frosch zu tödten vermag. Erzeugt Krämpfe, die bei Kaninchen einen gemischt clonischen und tonischen Charakter haben, bei Fröschen in keinem Falle clonisch waren. Es wirkt reizend auf die centralen Verbindungen des nervus sympathicus, zum mindesten was seine Pupillarfasern anbelangt und tödtet, wie nach den Versuchen an Fröschen zu vermuthen ist, durch Verlangsamung der Pulsfrequenz und schliesslichem diastolischem Stillstand des Herzens."

Die Überführung des *m*-Dipyridyls in eine dem Nicotin isomere, mit demselben aber nicht identische Base, gibt über die Constitution dieser Pflanzenbase nur in negativer Beziehung Aufschluss und es müssten nun Versuche angestellt werden, durch Reduction eines andern Dipyridyls Nicotin zu gewinnen, um positive Anhaltspunkte zu gewinnen. Wie schon oben erwähnt wurde, hätte da vor Allem die Reduction des Dipyridyls aus Phenanthrolin Interesse.

Bei allen ähnlichen Versuchen ist aber zu berücksichtigen, dass die Reduction der Dipyridyle und ähnlicher ungesättigterer Verbindungen zu gesättigteren ja eine grosse Zahl von isomeren Verbindungen liefern kann. Ob nun das Dipyridyl, das im Nicotin

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

angenommen wird, bei der Reduction auch wieder Nicotin und nicht etwa ein anderes Hexahydrodipyridyl liefert, ist fraglich und in dieser Beziehung ist die Thatsache bemerkenswerth, dass bei der Reduction der künstlich dargestellten Dipyridyle der Siedepunkt sich wenig erniedrigt, wenigstens siedet das

m-Dipyridyl bei 291—292, das Nicotidin bei 287—289, das γ-Dipyridyl[1] bei 293, das Dihydrodipyridyl[1] bei 286—290, das Isonicotin[1] „weit über 260“,

während umgekehrt, beim Übergang des Nicotins in das Isodipyridin, also das Dihydrodipyridyl, eine namhafte Siedepunktserhöhung eintritt, d. i. von 242° auf 274—275°

Ohne vorstehender Auseinandersetzung besondere Bedeutung beizumessen, glauben wir aus denselben doch den Schluss ziehen zu dürfen, dass eine erschöpfende Untersuchung jener Körper, die aus dem Nicotin durch allmälige Wasserstoffentziehung zu gewinnen sind, die Constitution der Base von grösster Bedeutung und auch sonst in theoretischer Beziehung von Interesse sein müsste.

Ein Resultat unserer Arbeit lässt sich mit denen älterer Untersuchung zusammenfassen. Die bisherigen Versuche über Überführung von Diamiden des Benzols und Monamiden des Naphtalins haben nämlich übereinstimmend gezeigt, dass, wo bei der „Glycerincynthese“ die Umstände der Bildung eines phenanthrenartigen Körpers ebenso günstig sind, wie der eines „anthracenartigen“, immer der erste entsteht, so das β-Naphtachinolin aus β-Naphtylamin und die beiden Phenanthroline aus dem *m*- und *p*-Diamidobenzol, Thatsachen, die wohl in mehr als Zufälligkeiten begründet sind und denen vielleicht der Umstand an die Seite gesetzt werden kann, dass, mindestens im Wiener Gastheer, der Phenantrengehalt weit grösser ist, als der an Anthracen.

[1] Weidel und Russo, Monatshefte III, 869.